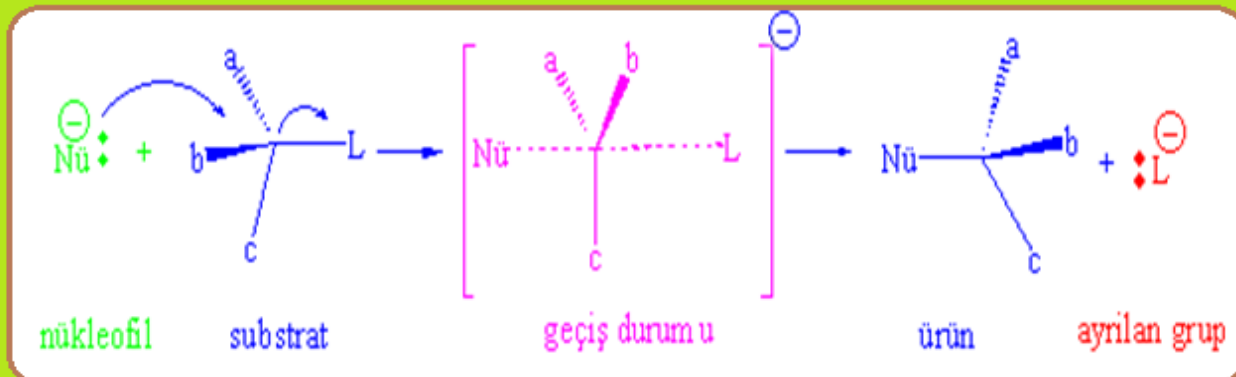
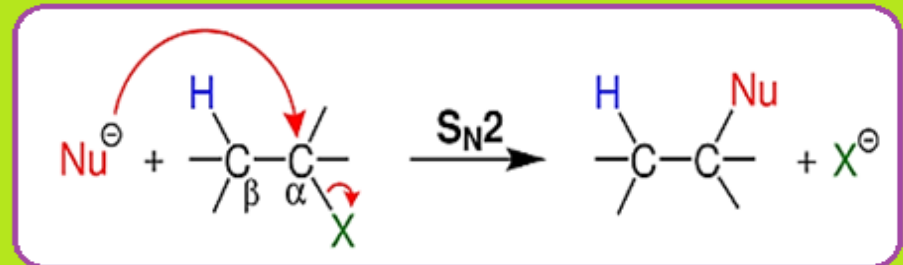
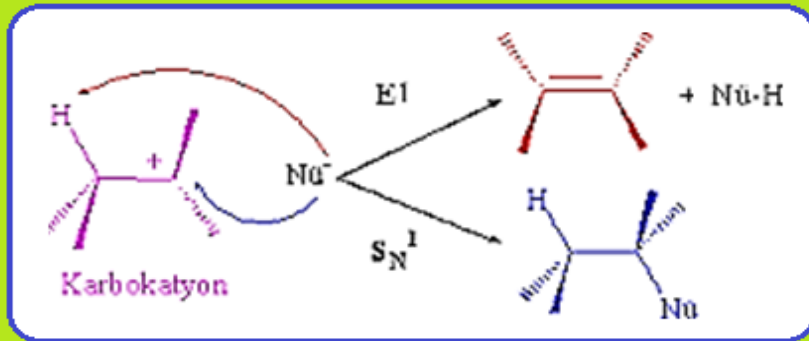


KİM0213 ORGANİK KİMYA I (B)

BÖLÜM 4: ALKİL HALOJENÜRLER VE NÜKLEOFİLİK YER DEĞİŞTİRME (SÜBSTİTÜSYON) –AYRILMA (ELİMİNASYON) REAKSİYONLARI

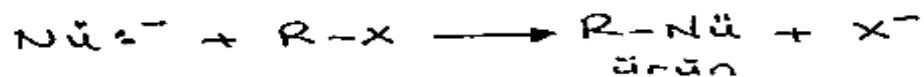




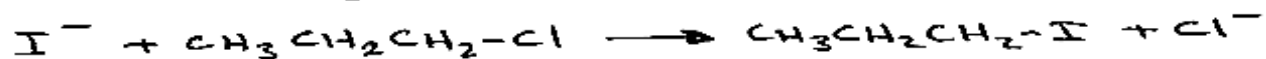
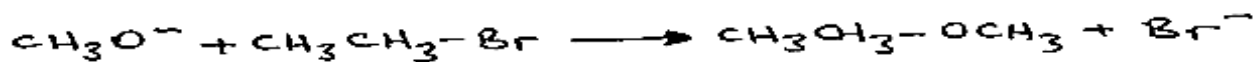
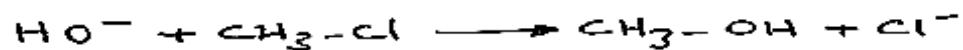
4.2 ALİFATİK NÜKLEOFİLİK YER DEĞİŞTİRME REAKSİYONLARI

2.2. Alifatik Nükleofilik Yer Değiştirme Reaksiyonları

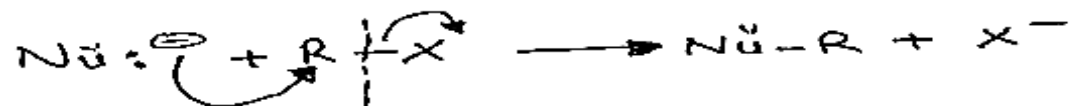
Reaksiyonun yürüyüşünü daha önce de göstermiştik:



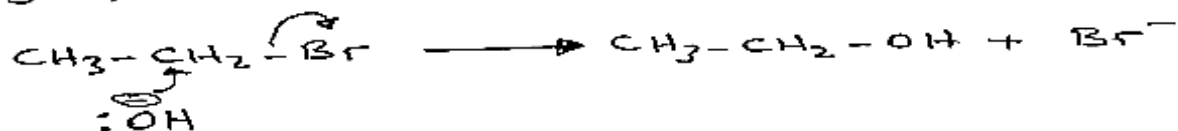
örnekler:



Nükleofilik yer değiştirme reaksiyonlarında karbon-halojen bağı heterolitik olarak kırılır ve nükleofilin ortoklasılmamış elektron çifti, karbon atomu ile yeni bir bağ yapar.



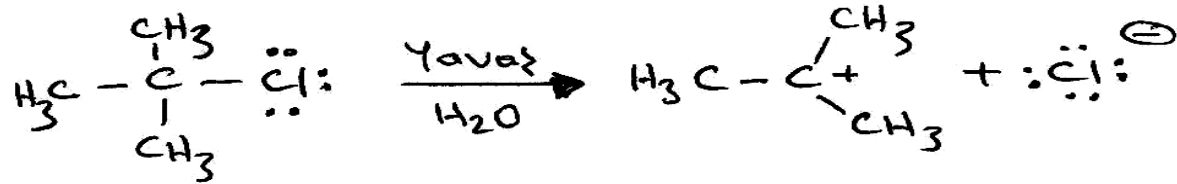
örneğin;



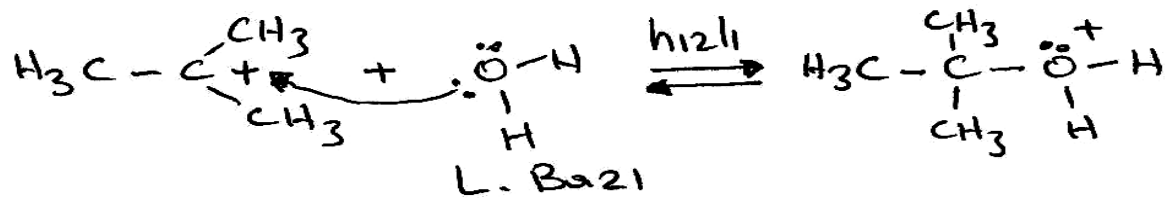
Alifatik nükleofilik yer değiştirme reaksiyonlarının bazılarının birinci derece, bazılarının ise ikinci derece kinetik üzerinden yürüdüğü ortaya konulmuştur.

S_N1 (mono-moleküler nükleofilik yer değiştirme) reaksiyonu mekanizması : t-bütıl klorürün hidrolizi :

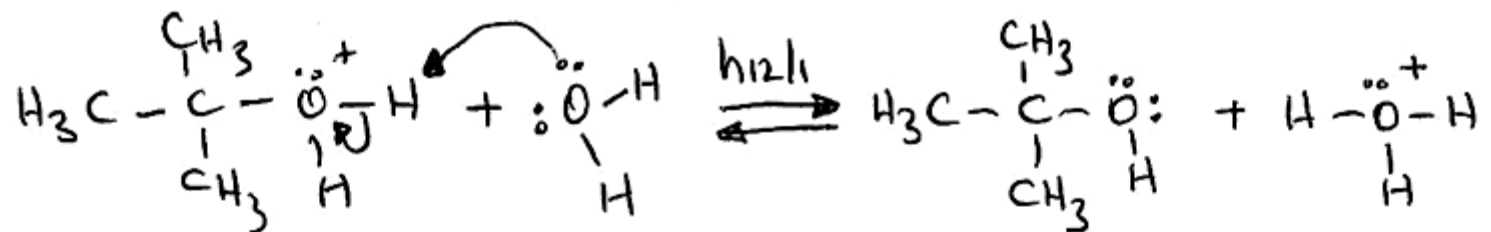
t-Bütıl klorürün hidrolizi, S_N1 mekanizmasına göre ilki basamakta gerçekleşir.



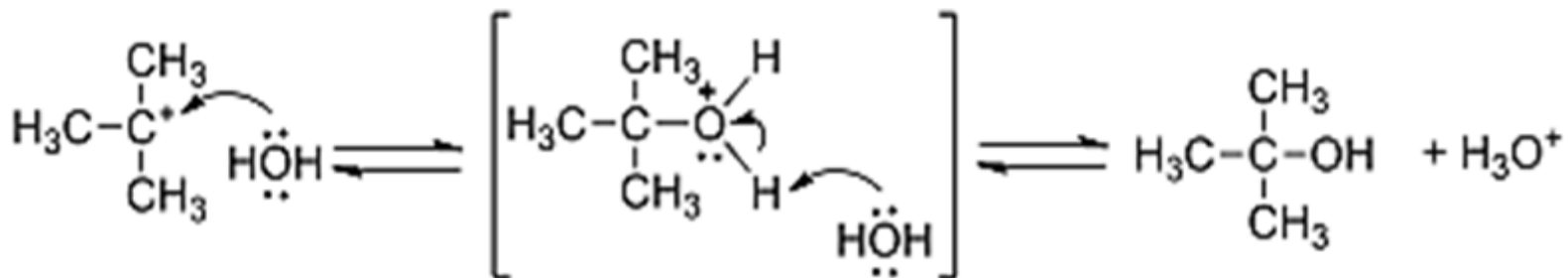
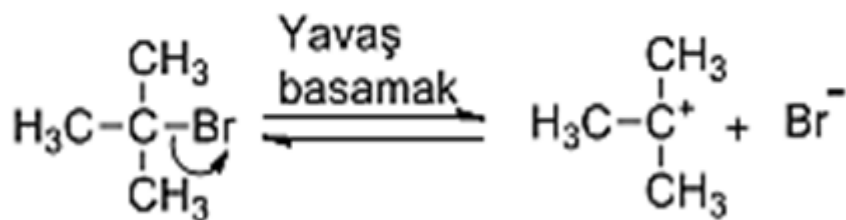
Bu basamakta t-BuCl, polar çözücünün de yardımı ile, klorür iyonunu kaybeder ve bir karbokatyona dönüşür (iyonlaşma). Bu iyonlar, su molekülleri tarafından sarılarak kararlı kılınır.



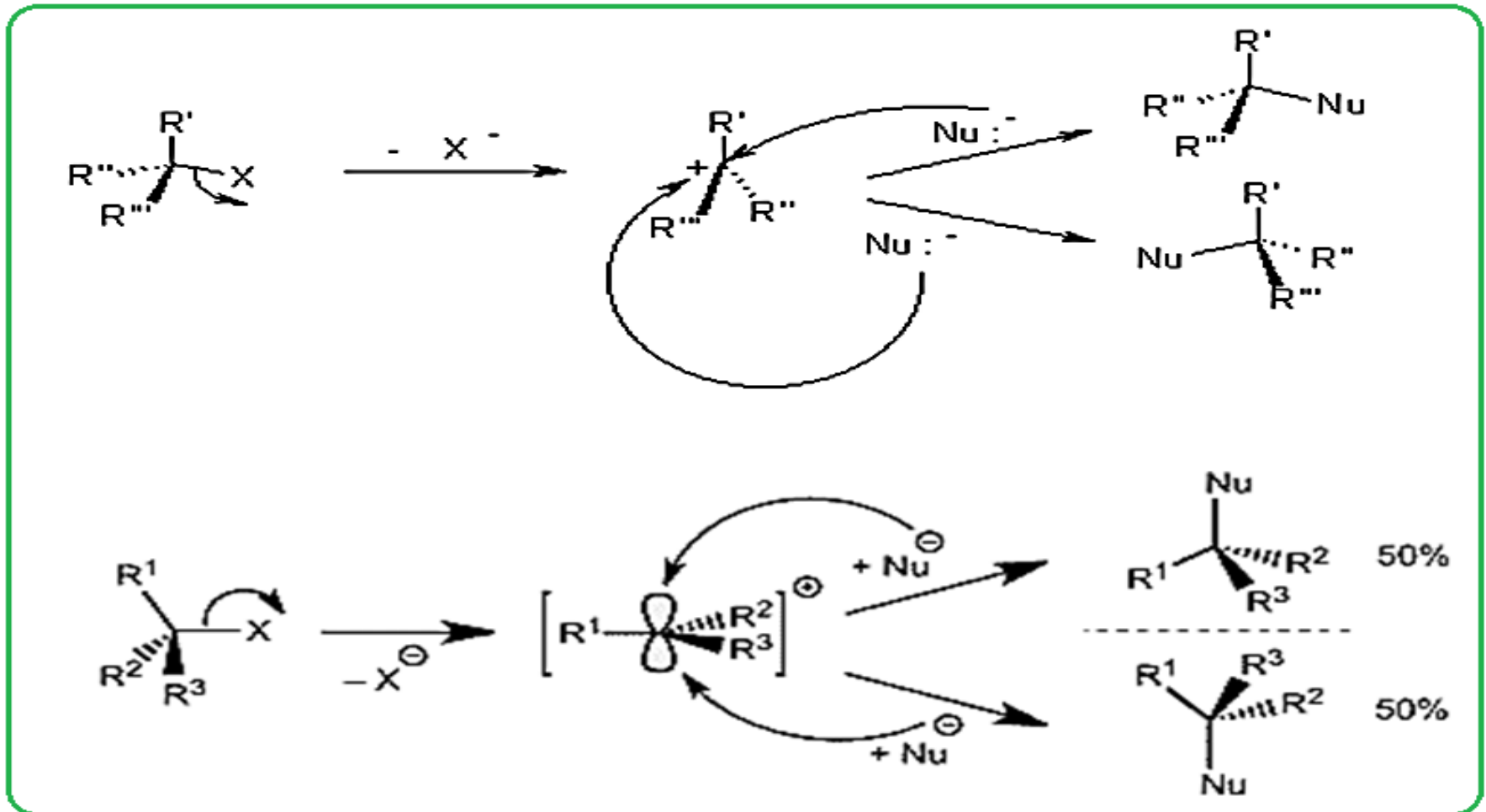
Bu basamakta Lewis bazı olarak davranan su molekülü bir Lewis asidi olan karbokatyona bir elektron çifti vererek bağlanır.



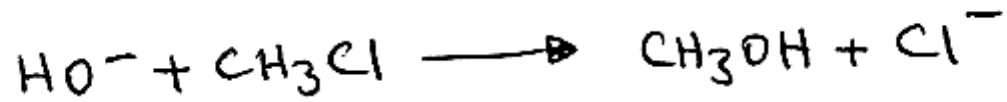
Son basamakta Brønsted bazı olarak davranan Su molekülü t-bütiloksonyum iyonundan bir proton alarak t-bütanol elde edilir.



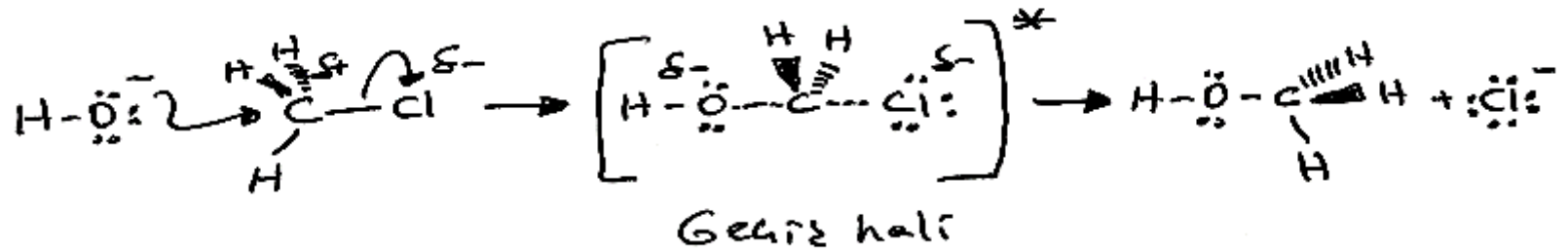
S_N1 Reaksiyonlarında, optikçe aktif bir substrattan (kiral) ayrılan grubun ayrılmasıyla optikçe aktif olmayan (akiral) düzlemsel bir karbonyum iyonu oluşur. Nükleofil, akiral geçiş basamağı ürünü olan bu karbokatyona iki taraftan da katılabilir. Bu durumda iki enantiyomeri içeren bir rasem karışımı oluşur.



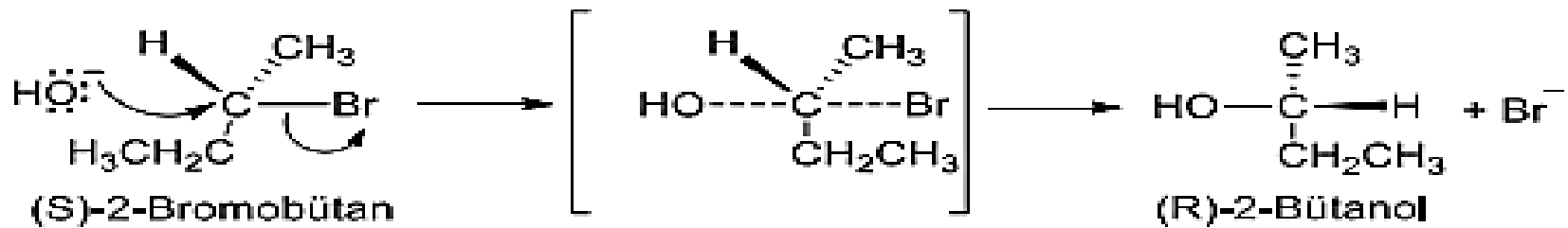
S_N2 (dimoleküler nükleofilik yer değiştirme) reaksiyonlarının yürüyüşü : metilklorürün hidrolizi



Reaksiyonun mekanizması :

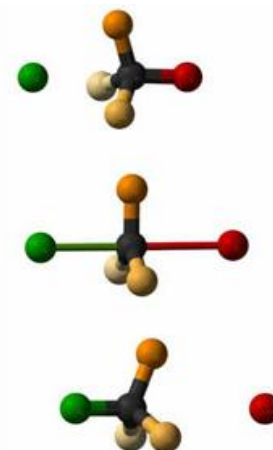
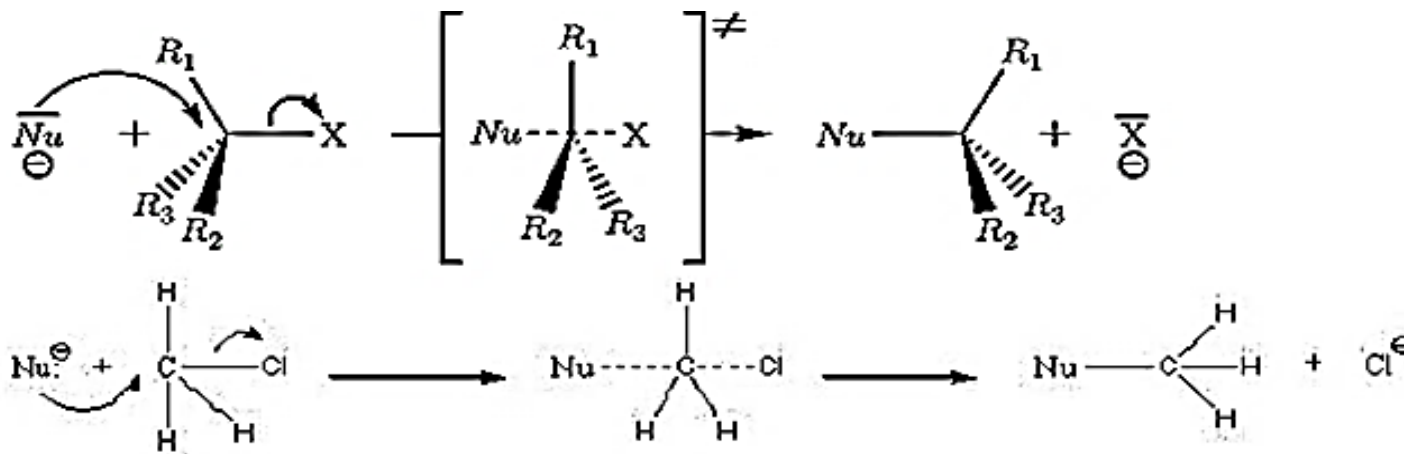


Burada, bağ oluşumu ve bağ kırılması aynı anda gerçekleşir (uyumlu reaksiyon), yani tek basamaklı bir reaksiyondur. İyonlaşma olmaz.



$\text{Nu}^- := \text{H}^-, \text{CN}^-, \text{I}^-, \text{Br}^-, \text{Cl}^-, \text{OH}^-, \text{NH}_2^-, \text{CH}_3\text{O}^-,$
 $\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{HS}^-, \text{H}_2\text{O}, \text{NH}_3$ vs.

$\text{S}_\text{N}2$ Reaksiyonlarında, nükleofilik grup ayrılan grubun arka tarafından reaksiyon vermek üzere yaklaşır, eğer çıkış maddesi optikçe aktif (kiral) ise, molekülde konfigürasyon değişir, yani çıkış maddesi “R” ise ürün “S” konfigürasyonuna sahip olur. Bu olaya “inversiyon” (Walden inversiyonu) denir. Bu durum, rüzgarlı bir havada şemsiyenin rüzgarın etkisiyle içinin dışına doğru dönmesine benzetilebilir.



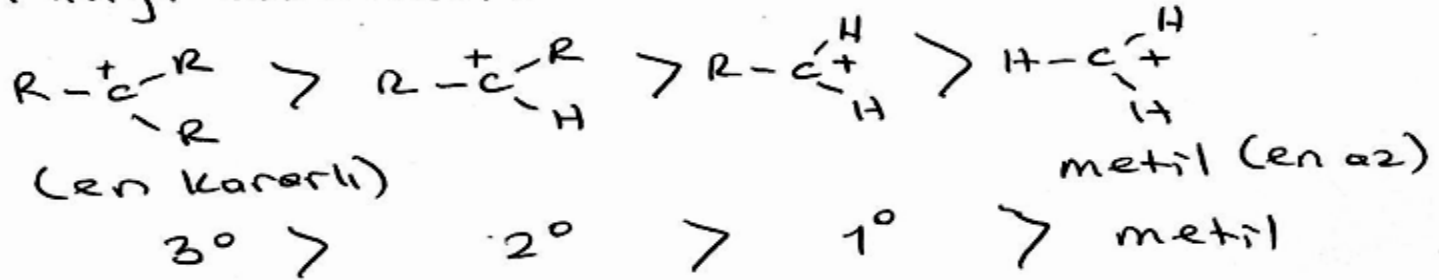
S_N1 ve S_N2 reaksiyonlarının bağıl hızlarını etkileyen önemli etkenler şunlardır:

1. Substratın yapısı
2. Nükleofilin derişimi ve etkinliğı
3. Gözücü etkisi
4. Ayrılan grubun yapısı

S_N2 reaksiyonlarında Substratın cinsine göre reaksiyon hızı aşağıdaki Sırada artar

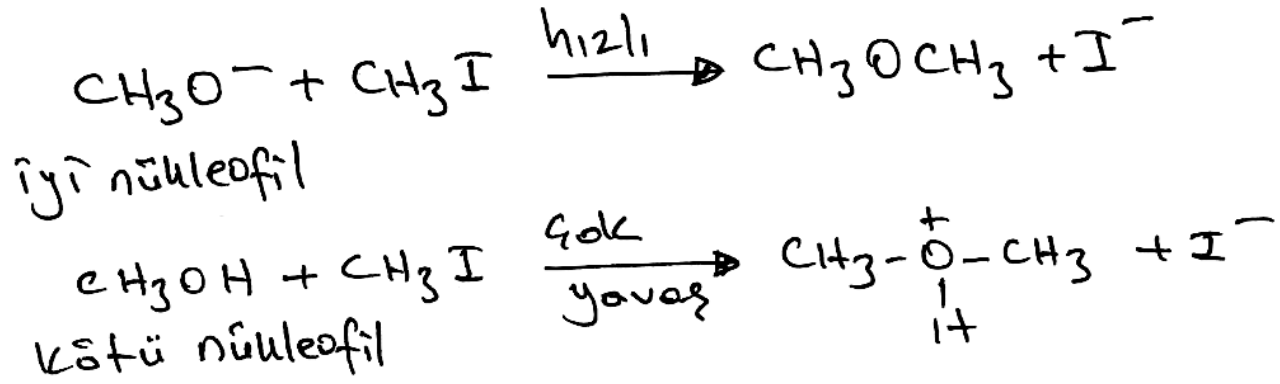
metil > birincil > ikincil >> (üçüncül - etkin değil)

S_N1 reaksiyonlarında, oluşan karbokatyonların kararlılığı önemlidir.

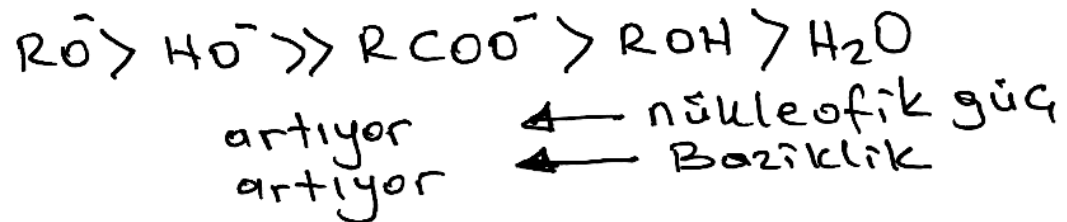


En kararlı karbokatyon en hızlı reaksiyon verir (3° karbokatyon).

S_N1 reaksiyonlarında, nükleofilin derişimi ve nite-
liği önemli değildir. S_N2 reaksiyonlarında ise, hem
derişim hem de nitelik önemlidir.

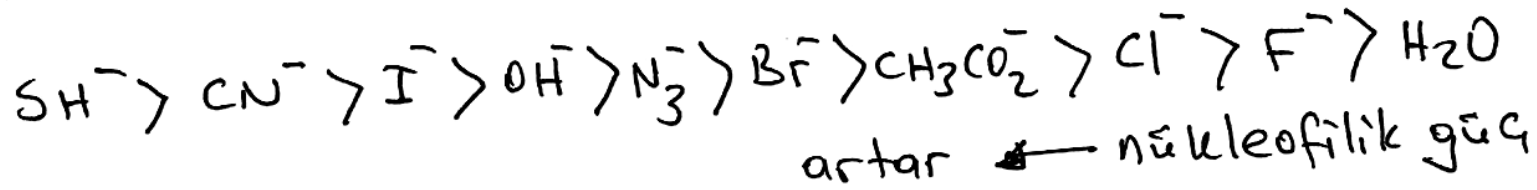


Bir nükleofil grubunda nükleofilik atom aynı ise,
nükleofilik güç, bazilikle paraleldir. örneğin, oksijen
içeren bileşiklerde aşağıdaki sıra izlenir:

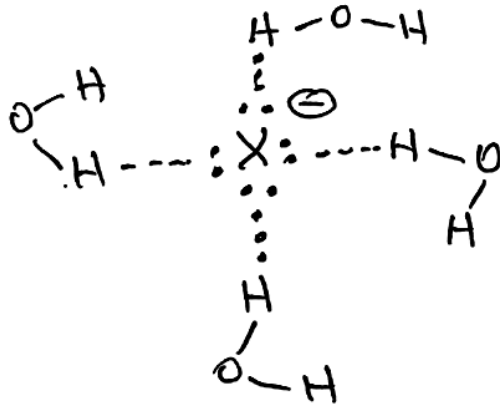


S_N2 reaksiyonlarının hızı polar aprotik çözücüler içinde artarken, S_N1 reaksiyonlarının hızı polar protik çözücüler içinde artar.

Protik çözücüler içinde bazı nükleofiller



Protik çözücüler aşağıda gösterildiği gibi nükleofilin etrafını sarar (hidrojen bağı yapar) :



halojenür iyonu polar su molekülleri tarafından hidrojen bağı yoluyla sarılmış.

aprotik gözücüler, molekülleri kuvvetli bir elektrone-
gatif atoma bağlanmış hidrojen atomu içermeyen gözü-
cülerdir. Bu gözücüler S_N2 reaksiyonları için önemlidir.
Hidrojen bağı yapmadıkları için anyonları serbestken
pozitif yüklü iyonları sarar, bunun sonucunda anyon
gıplak kalır, kararsızdır ancak hem baz hem nükleofil
olarak son derece etkindir.

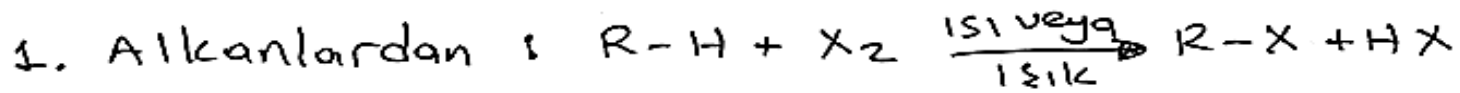
Ayrılan grup etkisini kıyaslarsak; en iyi ayrılan
gruplar ayrıldıktan sonra en kararlı olanlar, en iyi
ayrılan gruplar eksir yükü en kararlı kalan iyonlardır.
Bunu en iyi şekilde zayıf bazlar yapmaktadır. Su
halde güçlü bazlar güç ayrılır. Örneğin, halojen-
lerde ayrılma kolaylığı $I^- > Br^- > Cl^-$ sırasında beşik-
liğe paralel olacak şekilde azalır. $\bar{O}H$, $\bar{O}R$, NH_2 , NR_2 ,
 SH , SR gibi gruplar halojenlerden güçlü baz olduğun-
dan ayrılmaları güçtür.

Bunun dışında ayrılan grubun hacminin artmasıyla
ayrılma kolaylaşır. Halojenlerde bu sıra $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$
şeklinde dir.

2.2.1. Alifatik nükleofilik yerdeğiştirme reaksiyonlarına örnekler

i. Substrat olarak alkil halojenürler:

Alkil halojenürler Laboratuvarlarda ve endüstride organik sentezlerde en çok kullanılan substratlardır. Bunlar genel olarak aşağıdaki reaksiyonlarla elde edilir:



Örneğin, metanın 4.v ışığı ile klorla yer değiştirme reaksiyonunda, metil klorür, metilen klorür, kloroform ve karbon tetraklorür oluşur. Serbest radikal reaksiyonları; 1. Bölme 2. Yayılma (veya zincir reaksi.)

3. Sonlanma olmak üzere üç aşamalıdır.

Buna göre metanın monoklorlanmasının mekanizması:

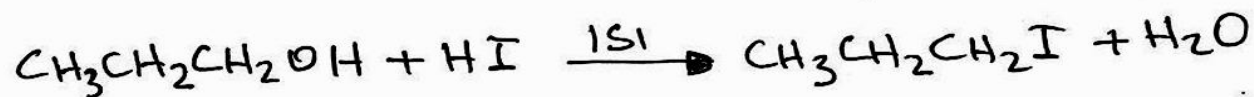
Bazlama Reaks.: $\text{Cl}-\text{Cl} \xrightarrow{\text{h.v}} 2 \text{Cl} \cdot$

Yayılma Reaks. : $\text{Cl} \cdot + \text{H}-\text{CH}_3 \rightarrow \text{H}-\text{Cl} + \cdot\text{CH}_3$
(zincir reaksi.)
 $\cdot\text{CH}_3 + \text{Cl}-\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3-\text{Cl} + \text{Cl} \cdot$

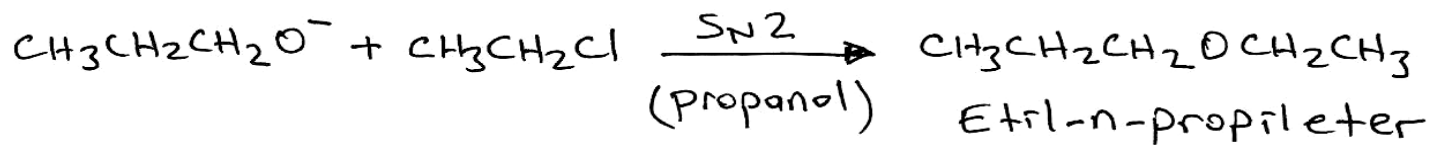
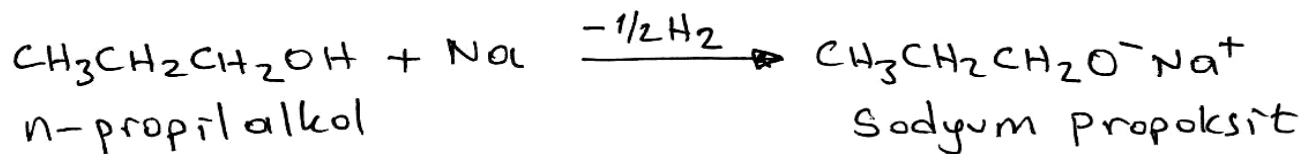
Sonlanma Reaks.:



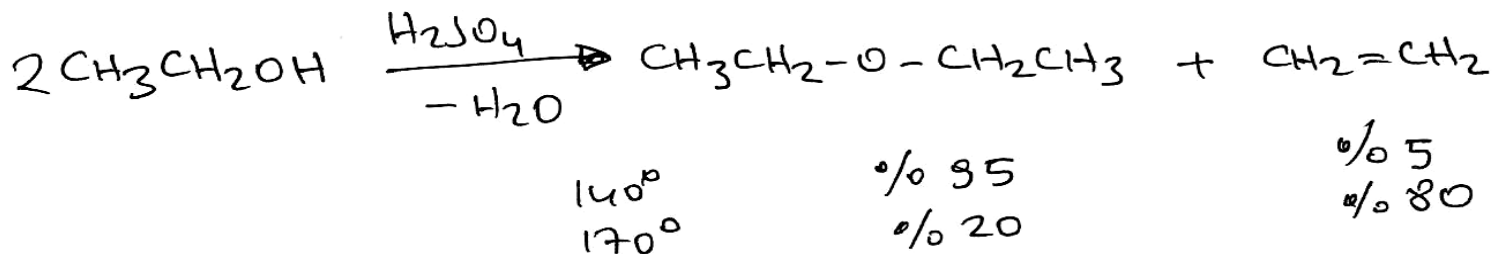
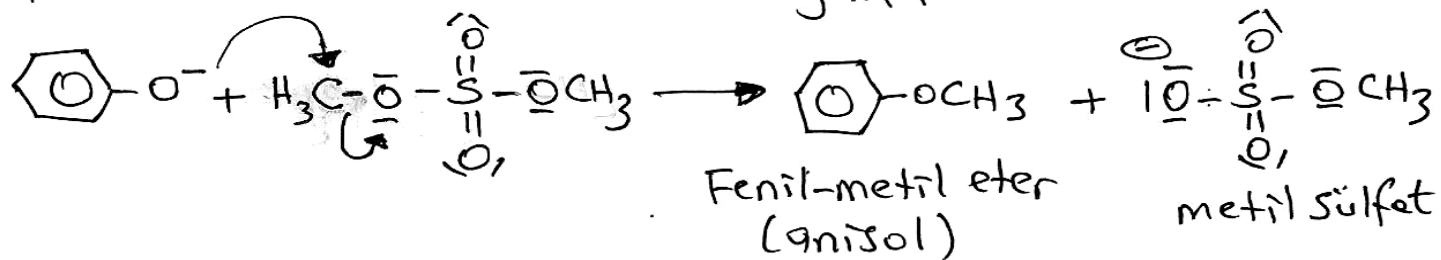
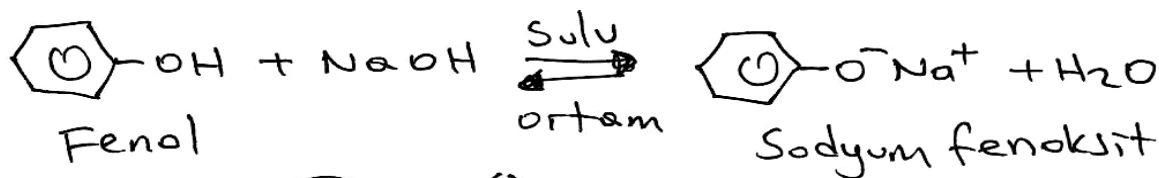
2. Alkollerden : $\text{R}-\text{OH} + \text{HX} \xrightarrow{\text{S}_\text{N}} \text{R}-\text{X} + \text{H}_2\text{O}$



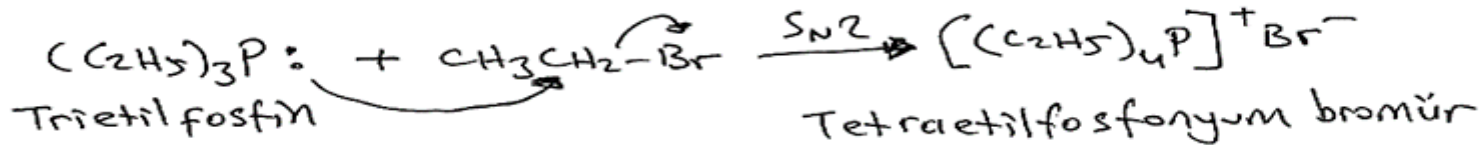
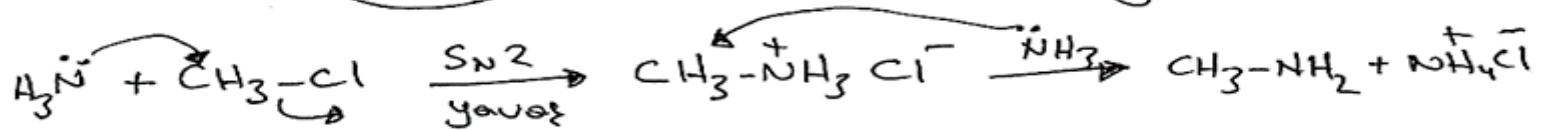
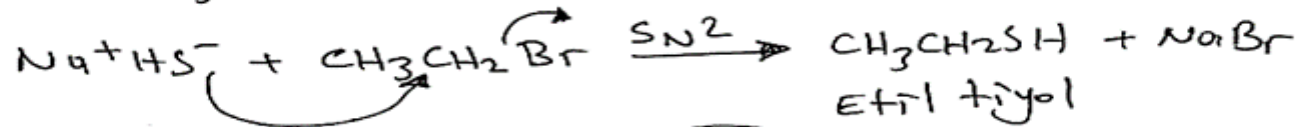
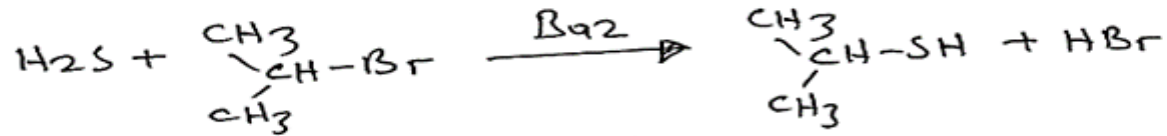
14



Fenolatlar ile williamson eter sentezi:



iii. Diğer nükleofiller



Wurtz reaksiyonu:

